

IDS-3

DERWENT- 1992-324609
ACC-NO:

DERWENT- 199240
WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Use of carbonaceous waste contg. halogen - by partial oxidn. gasification in flame reaction to crude gas, and contacting gas with water contg. alkalising agent etc.

INVENTOR: BOLCEK, R; GOEHLER, P ; SCHINGNITZ, M ; WENZEL, W

PATENT- DEUT BRENNSTOFFINSTITUT GMBH[FREI] , NOELL-DBI ENERGIE
ASSIGNEE: & ENTORGUNGSTECHNIK[NOELN]

PRIORITY-DATA: 1991DE-4109231 (March 21, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>DE 4109231</u> A	September 24, 1992	N/A	007	C10J 003/46
<u>DE 4109231</u> C2	January 26, 1995	N/A	008	C10J 003/46

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 4109231A	N/A	1991DE-4109231	March 21, 1991
DE 4109231C2	N/A	1991DE-4109231	March 21, 1991

INT-CL (IPC): C10J003/46, C10J003/82 , C10L010/04

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4109231A

BASIC-ABSTRACT:

In utilisation of carbonaceous waste loaded with halogen, by gasification with partial oxidn. in the chimney current, where the waste and a gasifying agent contg. free O2 are converted in a flame reaction at raised pressure to a crude gas contg. CO and H2, the crude gas at an end temp. of the flame reaction of at least 1100 deg.C is contacted with water contg. an additive with alkaline reaction, so that the crude gas is cooled and part of the water is satd. with water vapour by evapn. and the unevaporated remaining water takes up solid, liq. and water-sol. gaseous components of the crude gas; the pH in the unevaporated remaining water is measured, and addn. of the alkaline additive is controlled w.r.t. this pH.

USE/ADVANTAGE - Contamination of the atmos., water and soil by toxic (in)organic Cl cpds. is avoided, and corrosion of the plant is reduced. The waste is esp. hydrocarbons loaded with organic Cl cpds., e.g. fractions from used oil processing contaminated with Cl-contg. solvents, and carbonaceous dusts loaded with (in)organic Cl cpds.

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4109231C

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

In a process for evaluating halogen-contg carbonaceous waste by gasification, crude gas is contacted with an additive, the gas is cooled and satd with water vapour by vaporising water, and the residue remaining unvapourised takes up solid, liq and gaseous components of the crude gas. The pH of the residue remaining unvapourised is measured and the additive is regulated depending on the pH value of the residue.

ADVANTAGE - Corrosion in the plant is reduced.

CHOSEN- Dwg.0/2 Dwg.0/2

DRAWING:

TITLE-TERMS: CARBONACEOUS WASTE CONTAIN HALOGEN OXIDATION
GASIFICATION FLAME REACT CRUDE GAS CONTACT GAS WATER
CONTAIN ALKALISED AGENT

ADDL- CARBON MON:OXIDE, HYDROGEN@

INDEXING-

TERMS:

DERWENT-CLASS: E36 H04 H06 J01

CPI-CODES: E10-H02; E11-Q02; E31-A01; E33-A03; E33-D; H09-F02; J01-E02A1;

CHEMICAL- Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code H6 H600 H601
CODES: H602 H608 H609 H681 H682 H683 H684 H685 H686 H689 M280
M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M331 M332 M333 M334
M340 M342 M343 M344 M363 M391 M416 M424 M620 M750 M903
M904 N164 Q419 Q431 Markush Compounds 199240-A4401-X

Chemical Indexing M3 *02* Fragmentation Code D021 D022
D023 D024 D025 D029 D200 D230 H6 H602 H607 H608 H609 H641
H642 H643 M280 M320 M412 M424 M511 M520 M530 M540 M750
M903 M904 N164 Q419 Q431 Markush Compounds 199240-A4402-X

Chemical Indexing M3 *03* Fragmentation Code D021 D022
D023 D024 D025 D029 D200 D230 H6 H602 H607 H608 H609 H642
H643 M280 M320 M412 M424 M511 M520 M530 M540 M750 M903
M904 N164 Q419 Q431 Markush Compounds 199240-A4403-X

Chemical Indexing M3 *04* Fragmentation Code A111 A940
C101 C108 C550 C730 C801 C802 C804 C805 C807 M411 M424
M781 M903 M904 M910 N164 Q419 Q431 Specfic Compounds
01514U

Chemical Indexing M3 *05* Fragmentation Code A111 A940
C101 C106 C108 C530 C730 C801 C802 C803 C805 C807 M411
M424 M781 M903 M904 M910 N164 Q419 Q431 Specfic Compounds
01151U 01287U

Chemical Indexing M3 *06* Fragmentation Code C106 C108
C550 C730 C800 C801 C802 C803 C805 C807 M411 M424 M781
M903 M904 M910 N164 Q419 Q431 Specfic Compounds 01423U

Chemical Indexing M3 *07* Fragmentation Code C101 C550
C810 M411 M424 M781 M903 M904 M910 N164 Q419 Q431 Specfic
Compounds 01532U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY- ; 1151U ; 1287U ; 1423U ; 1514U ;
NUMBERS: 1532U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-144258

PUB-NO: DE004109231A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 4109231 A1
TITLE: Use of carbonaceous waste contg. halogen - by partial oxidn. gasification in flame reaction to crude gas, and contacting gas with water contg. alkalising agent etc.
PUBN-DATE: September 24, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SCHINGNITZ, MANFRED DR	DE
WENZEL, WINFRIED DR	DE
BOLCEK, RAINER	DE
GOEHLER, PETER DR	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DEUTSCHES BRENNSTOFFINST	DE

APPL-NO: DE04109231
APPL-DATE: March 21, 1991

PRIORITY-DATA: DE04109231A (March 21, 1991)

INT-CL (IPC): C10J003/46 , C10L010/04

EUR-CL (EPC): C10J003/46

ABSTRACT:

In utilisation of carbonaceous waste loaded with halogen, by gasification with partial oxidn. in the chimney current, where the waste and a gasifying agent contg. free O₂ are converted in a flame reaction at raised pressure to a crude gas contg. CO and H₂, the crude gas at an end temp. of the flame reaction of at least 1100 deg.C is contacted with water contg. an additive with alkaline reaction, so that the crude gas is cooled and part of the water is satd. with water vapour by evapn. and the unevaporated remaining water takes up solid, liq. and water-sol. gaseous components of the crude gas; the pH in the unevaporated remaining water is measured, and addn. of the alkaline additive is controlled w.r.t. this pH. USE/ADVANTAGE - Contamination of the atmos., water and soil by toxic (in)organic Cl cpds. is avoided, and corrosion of the plant is

reduced. The waste is esp. hydrocarbons loaded with organic Cl cpds., e.g. fractions from used oil processing contaminated with Cl-contg. solvents, and carbonaceous dusts loaded with (in)organic Cl cpds.



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

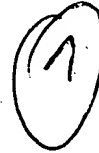


DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 41 09 231 A 1**

⑤① Int. Cl. 5:
C 10 J 3/46
C 10 L 10/04

②① Aktenzeichen: P 41 09 231.7
②② Anmeldetag: 21. 3. 91
④③ Offenlegungstag: 24. 9. 92



DE 41 09 231 A 1

⑦① Anmelder:
Deutsches Brennstoffinstitut GmbH, O-9200
Freiberg, DE

⑦② Erfinder:
Schingnitz, Manfred, Dr.; Wenzel, Winfried, Dr.;
Bolcek, Rainer; Göhler, Peter, Dr., O-9200 Freiberg,
DE

St. d. T.

⑤④ Verfahren zur Verwertung halogenbelasteter kohlenstoffhaltiger Abfallstoffe

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung halogenbelasteter, kohlenstoffhaltiger Abfallstoffe, wie mit organischen Chlorverbindungen belastete Kohlenwasserstofföle, chlorhaltige Kunststoffe oder mit Chlorverbindungen behaftete Klärschlämme, unter Erzeugung eines kohlenmonoxid- und wasserstoffhaltigen Rohgases durch Vergasung nach dem Prinzip der partiellen Oxydation unter erhöhtem Druck im Flugstrom. Dabei wird das bei einer Endtemperatur von mindestens 1100°C in Form einer Flammenreaktion erzeugte Rohgas mit einer mit einem alkalisch reagierenden Additiv versehenen Wassermenge in Kontakt gebracht, gekühlt und gesättigt, wobei der Zusatz des Additivs in Abhängigkeit vom pH-Wert des unverdampft gebliebenen Restwassers gesteuert wird.

DE 41 09 231 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur schadlosen Verwertung halogenbelasteter kohlenstoffhaltiger Materialien und Abfallstoffe unter Erzeugung eines kohlenmonoxid- und wasserstoffhaltigen Gases durch Vergasung. Unter halogenbelasteten kohlenstoffhaltigen Materialien bzw. Abfallstoffen sind insbesondere mit organischen Chlor- und/oder Fluorverbindungen belastete Kohlenwasserstofföle, chlorhaltige Kunststoffe, mit Chlorverbindungen behaftete Klärschlämme oder deren Gemische mit anderen kohlenstoffhaltigen Materialien und Rückständen zu verstehen.

Es ist bekannt, kohlenstoffhaltige Abfallstoffe und Rückstände unter Nutzung der entstehenden Wärme zu verbrennen. Sind solche Materialien jedoch mit Halogenverbindungen belastet, so besteht während des eigentlichen Verbrennungsvorganges oder während der nachfolgenden Abkühlungsphase für Rauchgas und eventuelle feste Rückstände, die Gefahr der Bildung von hochtoxischen Substanzen. Beispielsweise führen bereits sehr geringe Gehalte von polychlorierten Biphenylen (PCB), wie vielfach in Altölen aus elektrotechnischen Einrichtungen und Hydraulikanlagen gefunden, zur Gefahr der Bildung von extrem toxischen polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF). Bekannte technische Maßnahmen, die Emission von PCDD und PCDF auszuschließen, sind sowohl auf die Führung des Verbrennungsprozesses selbst als auch auf die Nachschaltung von geeigneten Filtern zur Rückhaltung der Giftstoffe gerichtet. Sie sind mit hohem Aufwand verbunden und führen nicht immer zu ausreichendem Erfolg.

In der Technik der Gaserzeugung ist die Vergasung von Brennstoffen, die sich in einem fließfähigen Zustand befinden oder zu diesem Zustand überführt werden können, durch partielle Oxydation im Flugstrom bekannt. Dabei wird der Brennstoff mit Sauerstoff in Form einer Flammenreaktion, vielfach auch unter erhöhtem Druck, in ein kohlenmonoxid- und wasserstoffreiches Gas umgewandelt. Das unter diesen Bedingungen erzeugte Rohgas wird nach entsprechender Kühlung, Reinigung und gegebenenfalls weiterer Umwandlung als Synthesegas, als Reduktionsgas oder für energetische Zwecke genutzt. Vielfach ist eine solche Gaserzeugung auch in einen Gasturbinen-Dampfturbinen-Kombinationskraftwerksprozeß zur Elektrizitätserzeugung integriert.

Industriell erprobte Vergasungsverfahren dieser Art verwenden vielfach schwere Heizöle als Brennstoff. Es sind jedoch auch für feste Brennstoffe zugeschnittene Verfahren bekannt, wobei die festen Brennstoffe nach feiner Zerkleinerung entweder durch Mischung mit Wasser oder Öl als pumpfähige Feststoff-Flüssigkeits-Suspension (DE 25 36 249) oder in einem Trägergasstrom suspendiert (DE 28 31 203) dem Prozeß zugeführt werden.

Es ist vorgeschlagen worden, für die Gaserzeugung durch Partialoxydation auch kohlenstoffhaltige bzw. brennbare feste und flüssige Rückstände oder Gemische von solchen Rückständen mit einem zusätzlichen Brennstoff heranzuziehen, soweit sie in einem fließfähigen Zustand vorliegen bzw. in diesen gebracht werden können. Beispiele dafür geben DE 28 31 208 und DE 38 20 013.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Möglichkeit der Vergasung nach dem Prinzip der partiellen Oxydation im Flugstrom für die Verwertung halogenbe-

lasteter kohlenstoffhaltiger Materialien und Abfallstoffe zu nutzen und ein vielseitig einsetzbares kohlenmonoxid- und wasserstoffreiches Gas zu erzeugen. Die Technologie der Vergasung, die auch die Kühlung und Reinigung des erzeugten Rohgases einschließt, ist dazu so zu gestalten, daß aus der Halogenbelastung des Einsatzmaterials resultierende Umweltbelastungen für Atmosphäre, Wasser und Boden durch toxische chlororganische Verbindungen und anorganische Chlorverbindungen vermieden und Korrosionen in der entsprechenden Anlage weitgehend eingeschränkt bleiben.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht davon aus, daß ein halogenbelasteter, kohlenstoffhaltiger Abfallstoff in einem fließfähigen Zustand und ein freien Sauerstoff enthaltendes Vergasungsmittel innerhalb eines Reaktionsraumes in Form einer Flammenreaktion bei einem erhöhten Druck zu einem kohlenmonoxid- und wasserstoffhaltigen Rohgas umgesetzt werden.

Erfindungsgemäß wird das bei einer Temperatur von mindestens 1100°C in der Flammenreaktion erzeugte Abgas mit einer mit einem Zusatz eines alkalisch reagierenden Additivs versehenen Menge Wasser in Kontakt gebracht, dabei gekühlt und durch Verdampfung einer Teilmenge des Wassers mit Wasserdampf gesättigt, während der unverdampft bleibende Rest der Wassermenge feste, flüssige und in Wasser lösliche gasförmige Bestandteile des Rohgases aufnimmt. Weiter wird der pH-Wert des unverdampft bleibenden Teils der Wassermenge gemessen und der Zusatz des alkalisch reagierenden Additivs in Abhängigkeit von diesem pH-Wert eingeregelt.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Messungen des pH-Wertes noch unter dem erhöhten Druck, also vor der Entspannung des restlichen Wassers zu messen. Unter diesen Bedingungen muß der Zusatz des alkalisch reagierenden Additivs so geregelt werden, daß dieser pH-Wert gleich oder größer 4 ist.

Das alkalisch reagierende Additiv ist in der Regel eine Natriumverbindung aus der Gruppe Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat, vorzugsweise wird Natriumhydroxid gewählt.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der unverdampft gebliebene Rest der Wassermenge vom Rohgas getrennt, auf Atmosphärendruck entspannt, von Verunreinigungen durch feste Partikel befreit und in zwei Ströme unterteilt, von dem ein erster Strom der Wassermenge vor deren Kontakt mit dem erzeugten Rohgas wieder zugesetzt und ein zweiter Strom einem Eindampfprozeß unterworfen wird, wobei die im genannten zweiten Strom gelösten salzartigen Verbindungen als konzentrierte Lösung oder als festes Salz anfallen.

In den als konzentrierte Lösung oder als festes Salz anfallenden salzartigen Verbindungen sind insbesondere die in dem zur Vergasung gelangenden kohlenstoffhaltigen Material enthaltenen Halogene als Alkalihalogenide, beispielsweise als Natriumchlorid gebunden. Nach Abtrennung des unverdampft gebliebenen Restes der Wassermenge wird das gesättigte Rohgas in der Regel weiter gekühlt und dem vorgesehenen Verwendungszweck entsprechenden Reinigungs- und Aufbereitungsprozessen unterworfen. In diesen Prozeßstufen anfallendes Kondensat kann wieder der Wassermenge zugeführt werden, die, mit dem Zusatz des alkalisch reagierenden Additivs versehen, mit Rohgas in Kontakt gebracht wird. Das gleiche gilt für das bei der Eindampfung des genannten zweiten Stromes verdampfte und wieder kondensierte Wasser.

Es wurde gefunden, daß sich chlororganische Verbindungen vollständig zersetzen und damit auch hoch toxische Verbindungen vom Typ der polychlorierten Diben-zodioxine bzw. -furane in den Vergasungsprodukten ausgeschlossen werden, wenn durch entsprechende Einstellung des Verhältnisses von Sauerstoff zu halogenbelasteten kohlenstoffhaltigen Abfallstoffen eine Endtemperatur der Flammenreaktion von mindestens 1100°C eingehalten wird. Ein bevorzugter Bereich für diese Temperatur ist 1200 bis 1400°C.

Das erzeugte Gas kann unmittelbar mit dieser Austrittstemperatur in Kontakt mit der mit dem Zusatz des alkalisch reagierenden Additivs versehenen Wassermenge gebracht werden, was zu einfachen Apparatekonstruktionen führt. Mit dem Ziel einer intensiveren Nutzung des (physikalischen) Wärmeinhalts des erzeugten Gases kann dieses auch im indirekten Wärmeaustausch mit einem Kühlmedium, beispielsweise in einem Strahlungs-Abhitzeessel unter Erzeugung von Dampf, vorgekühlt werden, bevor es in Kontakt mit der genannten Wassermenge gebracht wird. Nach der Vorkühlstufe hat das Rohgas beispielsweise eine Temperatur von 700°C.

Halogenbelastete kohlenstoffhaltige Abfallstoffe, die besonders günstig in der erfindungsgemäßen Weise verwertet werden können, sind durch organische Chlorverbindungen belastete Kohlenwasserstofföle, beispielsweise mit chlorhaltigen Lösungsmitteln verunreinigte Fraktionen aus der Altölaufbereitung sowie durch organische oder anorganische Chlorverbindungen belastete staubförmige, kohlenstoffhaltige Materialien.

In der Regel genügt der Umsatz des Abfallstoffes mit Sauerstoff, um unter Bedingungen der partiellen Oxydation, das heißt mit einem Sauerstoff-Brennstoff-Verhältnis wesentlich unter dem für eine volle Verbrennung benötigten Mindestsauerstoffbedarf, die geforderte Endtemperatur der Flammenreaktion von mindestens 1100°C zu erreichen. Bei Abfallstoffen mit relativ hohem Gehalt an mineralischen Beimengungen oder bei stark schwankenden Zusammensetzungen der Abfallstoff kann es jedoch vorteilhaft sein, der Partialoxydation einen fließfähigen Zusatzbrennstoff separat oder in Mischung mit dem Abfallstoff zuzuführen. Als Zusatzbrennstoff kommen beispielsweise brennbare Gase, auch rückgeführtes Gas eigener Erzeugung, flüssige Kohlenwasserstoffe oder im Trägergas suspendierter Kohlenstaub in Frage. Durch den Zusatzbrennstoff wird die Ausbeute an erzeugtem Gas erhöht.

Die Erfindung sei durch zwei Ausführungsbeispiele mit zugehörigen schematischen Darstellungen erläutert. Dabei zeigt

Fig. 1 als erstes Ausführungsbeispiel die schematische Darstellung einer Vergasung von chlorbelastetem staubförmigen Material zu Synthesegas,

Fig. 2 die schematische Darstellung einer als zweites Ausführungsbeispiel dargestellten Variante des Verfahrens für den Einsatz eines chlorbelasteten Kohlenwasserstofföls mit Abhitzedampferzeugung und energetischer Nutzung des erzeugten Gases.

1. Ausführungsbeispiel

Das Ausführungsbeispiel betrifft die Verwertung eines auf gemahlenen Industrieabfalls mit relativ hohen Kunststoffanteilen, darunter auch Kunststoffe auf Polyvinylchlorid-Grundlage.

Im oberen Teil eines Reaktor-Druckgefäßes 1 ist ein für den Betrieb bei hohen Temperaturen geeigneter Re-

aktionsraum 2 mit einem Brenner 3 vorgesehen. Diesem Brenner wird über die Förderleitung 4 das mit organischen und anorganischen Chlorverbindungen belastete staubförmige und brennbare Material (im folgenden als Einsatzstoff bezeichnet) und über die Leitung 5 technischer Sauerstoff zugeführt. Beide Komponenten reagieren unter Bildung einer Flamme innerhalb des Reaktionsraumes 2 miteinander, wobei ein Gas mit den Hauptbestandteilen CO und H₂ erzeugt wird. Im Reaktionsraum herrscht ein Druck von 26 bar. Die für den Prozeß notwendigen Temperaturbedingungen im Reaktionsraum werden durch Regelung des Verhältnisses von Sauerstoff zu Einsatzstoff gesteuert. Es wird eine Temperatur am Ausgang des Reaktionsraumes von 1350 bis 1400°C eingestellt. Damit wird neben praktisch vollständigem Ausbrand des Kohlenstoffinhalts erreicht, daß die mineralischen Bestandteile des Brennstoffes eine schmelzflüssige Schlacke bilden, die an der Wand des Reaktionsraumes abwärts fließt und mit dem heißen Gas den Reaktionsraum verläßt.

Im unteren Teil des Reaktordruckgefäßes 1 ist unmittelbar anschließend an den Ausgang des Reaktionsraumes 2 ein Kühlraum 6 angeordnet. In diesem wird das heiße Gas mit Wasser, das, wie noch näher zu erläutern ist, mit einem alkalisch reagierenden Additiv versehen ist, in Kontakt gebracht und dabei — bei einem Druck von etwa 26 bar — auf 200°C abgekühlt und gleichzeitig mit Wasserdampf bis zu dem dieser Temperatur entsprechenden Satttdampfdruck mit Wasserdampf gesättigt. Um den Kontakt Wasser — Gas zu erreichen, wird über die Leitung 7 Wasser zugeführt, das über einen Düsenkranz 8 in feiner Verteilung in den Gastrom gesprüht wird. Der unverdampft gebliebene Rest der Wassermenge bildet am Boden des Kühlraumes ein Wasserbad 9, in dem sich auch erstarrte Schlackepartikel und weitere, vom Restwasser aufgenommene Verunreinigungen aus dem Rohgas sammeln. Der Spiegel des Wasserbades 9 wird durch ein Überlaufrohr 10 auf seinem Niveau gehalten und mittels Entspannungsventil 11 in den Entspannungsbehälter 12 hinein entspannt, der (hier nicht dargestellt) mit einem Kondensator für den bei der Entspannung frei werdenden Wasserdampf ausgerüstet ist.

Zum Austrag der im Wasserbad 9 angesammelten Schlacke ist ein Schleusenbehälter 13 mit entsprechenden Absperrarmaturen und (in der Figur ebenfalls nicht dargestellten) Einrichtungen zum Entspannen und zum Unterdrucksetzen unterhalb des Bodenflansches des Reaktordruckgefäßes 1 angeordnet. Die Schlacke fällt in eine Austragswanne 14 mit einem Kratzerband. Die relativ kleine Wassermenge, die beim Ausschleusen der Schlacke mit anfällt, wird mit dem aus dem Entspannungsbehälter 12 ablaufenden Wasser vereinigt.

In der im Reaktionsraum 2 stehenden Flamme werden die im Einsatzstoff enthaltenen Chlorverbindungen zum überwiegenden Teil in Chlorwasserstoff, der Rest in Dämpfe von Metallchloriden (in erster Linie Alkalichloride) umgewandelt, die mit dem Rohgas in den Kühlraum eintreten und praktisch quantitativ vom unverdampft gebliebenen Rest der Wassermenge aufgenommen werden.

Mit Hilfe der Dosierpumpe 16 wird der dem Kühlraum 6 zuzuführenden Wassermenge vor deren Kontakt mit dem heißen Gas über die Verbindungsleitung 17 Natriumhydroxid in Form von Natronlauge als alkalisch reagierendes Additiv zugeführt. Die Dosierung erfolgt mit Hilfe eines pH-Wert-Reglers 15, dessen Meßwertempfänger kontinuierlich den pH-Wert des aus

dem Wasserbad 9 ablaufenden Restwassers vor dessen Entspannung (also bei ca. 26 bar) mißt. Der pH-Wert-Regler 15 steuert die Dosierpumpe 10 so, daß der aufgenommene Meßwert ständig in einem Bereich pH 4,5 bis 5,0 gehalten wird. Damit wird erreicht, daß auch der primär als HCl anfallende Chloranteil als Natriumchlorid im Restquenchwasser gelöst ist.

Es zeigt sich, daß unter diesen Bedingungen die Korrosionen auch im wasserbenetzten Teil der Anlage beherrscht werden können. Es ist bemerkenswert, daß der pH-Wert des unverdampft gebliebenen Restwassers nach dessen Entspannung im Entspannungsbehälter 12 auf etwa 7,5 ansteigt. Das ist verursacht durch das Entweichen von gelösten Kohlendioxid bei der Entspannung.

Das im Kühlraum 6 durch den Kontakt mit Wasser gekühlte, gesättigte und von Verunreinigungen sowie von wasserlöslichen Gasbestandteilen weitgehend befreite Rohgas wird über einen seitlichen Stutzen und die Rohgasleitung 29 aus dem Kühlraum 6 abgeführt und nach einer im Schema nicht dargestellten Nachreinigung mit Tropfenabscheidung einer Konvertierungsanlage 30 zugeführt, in der katalytisch CO aus dem Rohgas mit Wasserdampf zu H₂ und CO₂ umgesetzt werden. Durch diese Konvertierung wird das für den Anwendungszweck des Synthesegases geforderte Verhältnis von H₂ zu CO eingestellt und gleichzeitig der durch die Aufsättigung im Kühlraum in das Rohgas gelangte Wasserdampf genutzt.

Das konvertierte Rohgas passiert den Kühler 31, wird dabei unter Kondensation von Wasserdampf auf Umgebungstemperatur gekühlt und anschließend, in Fig. 1 nicht mehr dargestellt, den Anforderungen an das Synthesegas entsprechend gereinigt, das heißt, insbesondere von Schwefelwasserstoff und CO₂ befreit. Das im Kühler anfallende Kondensat wird über die Kondensatleitung 32 und die Druckerhöhungspumpe 33 in die Leitung 7 zurückgeführt. Das aus dem Wasserbad 9 im Sumpf des Kühlraumes 6 abgeführte unverdampft gebliebene Restwasser wird über die Leitung 18 einem Filter 19 zur Abtrennung von festen Verunreinigungen zugeführt. Der anfallende Schlamm kann im Bedarfsfall nach Trocknung durch Zusatz zum Einsatzstoff in den Prozeß zurückgeführt werden. Das aus dem Filter 19 ablaufende Restwasser wird in zwei Ströme unterteilt. Ein erster Strom wird über Leitung 20 und Pumpe 21 unmittelbar der Leitung 7 zugeführt und damit erneut zum Kontakt mit dem heißen Rohgas gebracht. Ein zweiter Strom wird über die Leitung 22 einer Eindampfanlage 23, die als mehrstufige Vakuumverdampfungsanlage arbeitet, zugeführt. Die Eindampfung erfolgt bis zu einer konzentrierten Salzlösung (mit Natriumchlorid als Hauptbestandteil), die mittels einer Kristallisationseinrichtung 24 bis zum festen Salz aufgearbeitet werden kann. Das in der Eindampfanlage 23 verdampfte Wasser fällt innerhalb dieser Anlage als Kondensat bei Unterdruck an. Es wird mit Pumpe 25 auf Atmosphärendruck gebracht und wahlweise über Leitung 26 und Druckerhöhungspumpe 27 in die Zuführungsleitung 7 eingespeist oder über Leitung 28 anderen Verwendungszwecken zugeführt.

Der eingesetzte getrocknete Abfallstoff hat folgende Analyse:

Wassergehalt	4,0%
Kohlenstoffgehalt	34,5%
Aschegehalt	41,0%
Chlorgehalt	1,9%
Heizwert	15,0 MJ/kg

Bezogen auf 1000 kg Einsatzstoff werden unter Einsatz von 370 m³ i.N. technischem Sauerstoff 1570 m³ i.N. Rohsynthesegas (nach Konvertierung) mit folgender Zusammensetzung erzeugt:

CO	52,8%
H ₂	4,2%
CH ₄	0,0%
N ₂	6,2%
CO ₂	36,2%
H ₂ S	0,6%

Außerdem fallen (bei Rückführung des im Filter 19 ausgetragenen Schlammes zur Trocknungsanlage für den Abfallstoff) 320 kg Schlacke in einer körnigen, glasartigen Form an. Dem Düsenkranz 8 werden 2200 kg Wasser zugeführt. Davon verdampfen im Kühlraum 6 1400 kg unter Aufsättigung des Rohgases. Der über Düsenkranz 8 zugeführten Wassermenge werden 40 kg NaOH zugesetzt. Damit wird im unverdampft gebliebenen, ablaufenden Restwasser vor dessen Entspannung ein pH-Wert von 4,5 gemessen, der nach der Entspannung durch Entweichen von gelöstem CO₂ auf 7,5 ansteigt.

In der Eindampfanlage 23 mit Kristallisationseinrichtung 24 werden 60 kg feste Salze, davon 31 kg NaCl, der Rest vorwiegend als Na₂CO₃, erzeugt. Dazu wurden der Eindampfanlage 30% des aus dem Filter 19 ablaufenden Restwassers zugeführt, während der andere Teil unmittelbar in die Leitung eingespeist wird. Mit diesem in den Kühlprozeß zurückgeführten Strom werden 25% der für den Kontakt mit dem Rohgas benötigten Wassermenge eingebracht. 55% ist Kondensat, das im Kühler 31 und in der Eindampfanlage 23 anfällt, der Rest wird durch Frischwasser gedeckt.

2. Ausführungsbeispiel

Auf dem Wege der Partialoxydation wird eine mit chlorhaltigen Lösungsmitteln und geringen Anteilen an PCB belastete Altölfraction verwertet. Wie Fig. 2 zeigt, ist im mittleren Teil des Reaktordruckgefäßes 1 zwischen Reaktionsraum 2 und Kühlraum 6 ein Strahlungsabhitzekeßel 34 installiert. Der Strahlungsabhitzekeßel besteht aus einer Vielzahl von Steigrohren, die durch Stege zu einer gasdichten Membranwand verschweißt sind, und die mit einem unteren und einem oberen ringförmigen Sammler verbunden sind. Zum Abhitzekeßel gehören weiter — in Fig. 2 nicht dargestellt — außerhalb des Reaktordruckgefäßes 1 eine Dampftrommel sowie eine Reihe von Fallrohren, die mit den Anschlüssen 35 bzw. 36 mit den Sammlern verbunden sind.

Die eingesetzte Altölfraction hat folgende Zusammensetzung:

C	83,7%
H	12,9%
O	0,7%
S	0,7%
Cl	2,0%
Asche	0,0%

Bezogen auf 1000 kg Einsatzstoff werden unter Einsatz von 950 m³ i.N. technischem Sauerstoff 3250 m³ i.N. Rohgas produziert, das mit ca. 1300°C dem Reaktionsraum 2 verläßt. Unter Erzeugung von ca. 1500 kg Hochdruckdampf im Strahlungsabhitzekeßel 34 wird die Temperatur des Rohgases auf ca. 700°C abgebaut, bevor es im Kühlraum 6 mit Wasser in Kontakt gebracht wird. Das auf ca. 175°C gekühlte und mit Wasserdampf aufgesättigte Rohgas soll für energetische Zwecke eingesetzt werden, so daß eine Konvertierung des CO-Gehaltes entfällt und das Gas über die Rohgasleitung 29 unmittelbar dem Kühler 31 zugeleitet wird. Das gekühlte Rohgas hat folgende Zusammensetzung:

CO	43,0%
H ₂	46,3%
CH ₄	0,02
N ₂	4,6
CO ₂	5,8%
H ₂ S	0,14%

Zur Bindung des im Reaktionsraum 2 durch Umsatz der Chlorverbindungen des Einsatzstoffes entstehenden Chlorwasserstoffes wird der für den Kontakt mit dem Rohgas zuzuführenden Wassermenge 35 kg NaOH zugesetzt. Damit wird im unverdampft gebliebenen Rest des Wassers vor Entspannung ein pH-Wert von 4,4 eingestellt. Wegen des geringen Aschegehaltes im Einsatzöl fällt praktisch keine Schlacke an, dafür aber 5 kg Ruß, der vollständig von unverdampft gebliebenem Restwasser aufgenommen wird. Das beladene Restwasser wird abweichend vom vorangegangenen Ausführungsbeispiel am Boden des Reaktordruckgefäßes 1 über die Rußwasserleitung 10A abgeführt und anschließend über das Entspannungsventil 11 in den Entspannungsbehälter 12 entspannt. Der Ruß wird mit bekannten Vorrichtungen, vereinfacht ebenfalls als Filter 19 dargestellt, aus dem restlichen Wasser abgetrennt, das dann wie im 1. Ausführungsbeispiel aufgeteilt wird. In der Eindampfanlage 23 mit Kristallisationseinrichtung 24 werden mit Einsatz von 750 kg Abwasser ca. 50 kg feste Salze, davon ca. 33 kg NaCl gewonnen. Die dem Düsenkranz 8 zugeführte Wassermenge beträgt 4100 kg, wieder bezogen auf 1000 kg Brennstoff. Davon sind 2250 kg, entsprechend 55% von Ruß befreites rückgeführtes Restwasser, 34% Kondensat aus Kühler 31 und 11% Frischwasser. Das über die Leitung 26 ausgebrachte Kondensat der Eindampfanlage 23 wird als Speisewasser für den Strahlungsabhitzekeßel verwendet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verwertung halogenbelasteter kohlenstoffhaltiger Abfallstoffe durch Vergasung nach dem Prinzip der partiellen Oxydation im Flugstrom, wobei der genannte Abfallstoff und ein freier Sauerstoff enthaltendes Vergasungsmittel in Form einer Flammenreaktion bei einem erhöhten

Druck zu einem kohlenmonoxid- und wasserstoffhaltigem Rohgas umgesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das bei einer Endtemperatur der Flammenreaktion von mindestens 1100°C erzeugte Rohgas mit einer mit einem Zusatz eines alkalisch reagierenden Additivs versehenen Wassermenge in Kontakt gebracht wird, wobei das Rohgas gekühlt und durch Verdampfung einer Teilmenge des Wassers mit Wasserdampf gesättigt wird und der unverdampft bleibende Rest der Wassermenge feste, flüssige und im Wasser lösliche gasförmige Bestandteile des Rohgases aufnimmt, der pH-Wert des im unverdampft bleibenden Rest der Wassermenge gemessen und der Zusatz des alkalisch reagierenden Additivs in Abhängigkeit von diesem pH-Wert eingeregelt wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des unverdampft bleibenden Rests der Wassermenge bei dem erhöhten Druck gemessen und der Zusatz des alkalisch reagierenden Additivs so eingeregelt wird, daß dieser pH-Wert gleich oder größer als 4 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß das alkalisch reagierende Additiv aus einer Gruppe von Natriumverbindungen, bestehend aus Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat — ausgewählt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der unverdampft gebliebene Rest der Wassermenge von Rohgas getrennt, auf Atmosphärendruck entspannt, von Verunreinigungen durch feste Partikel befreit und in zwei Ströme unterteilt wird, von denen ein erster Strom in die genannte Wassermenge vor deren Kontakt mit dem erzeugten Rohgas zurückgeführt wird, und ein zweiter Strom einem Eindampfprozeß unterworfen wird, wobei die im genannten zweiten Strom gelösten salzartigen Verbindungen als konzentrierte Lösung oder als festes Salz anfallen.

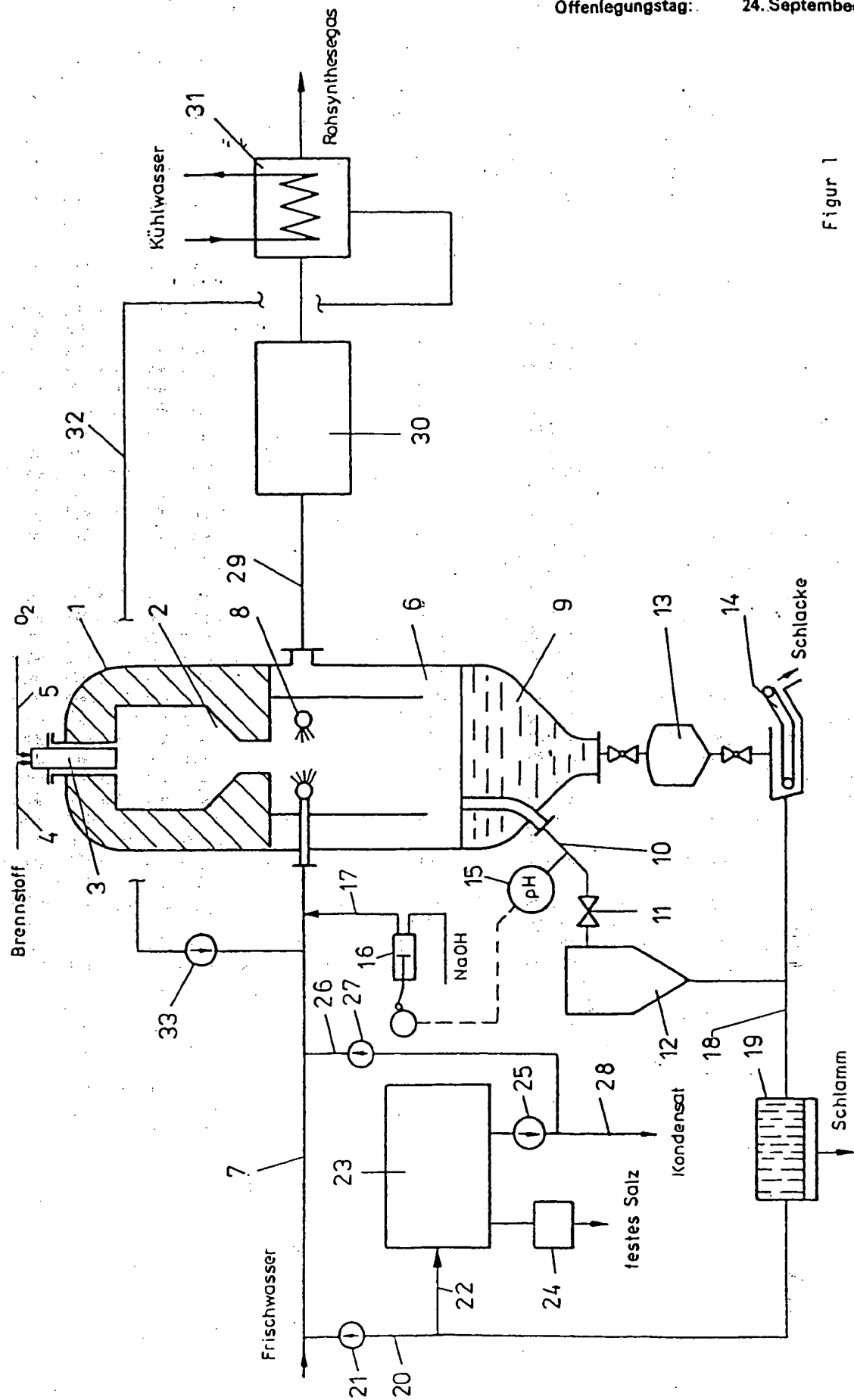
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Flammenreaktion erzeugte Rohgas unmittelbar mit der mit einem alkalisch reagierenden Additiv versehenen Wassermenge in Kontakt gebracht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Flammenreaktion erzeugte Rohgas in einem indirekten Wärmeaustausch mit einem Kühlmedium vorgekühlt und anschließend in Kontakt mit der mit einem alkalisch reagierenden Additiv versehenen Wassermenge gebracht wird.

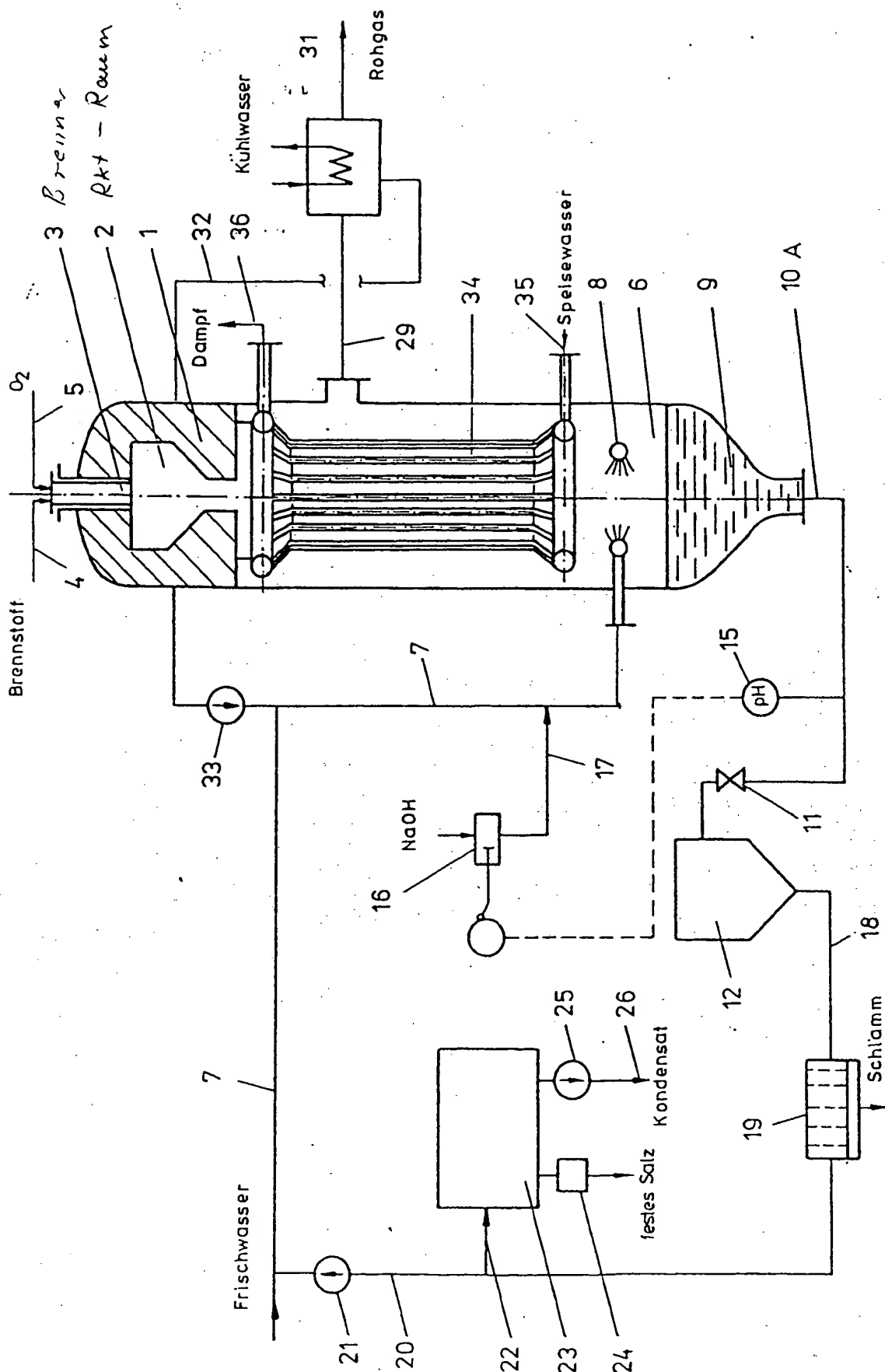
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß gemeinsam mit dem halogenbelasteten kohlenstoffhaltigen Abfallstoff ein fließfähiger Brennstoff als Zusatzbrennstoff mit dem freien Sauerstoff enthaltenden Vergasungsmittel in Form der Flammenreaktion umgesetzt wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite. —



Figur 1



Figur 2